

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **56-169746**

(43)Date of publication of application : **26.12.1981**

(51)Int.Cl. **C22C 28/00**
C22C 19/03
C22C 22/00
C22C 24/00
C22C 27/06

(21)Application number : **55-075314**

(71)Applicant : **AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL**

(22)Date of filing : **03.06.1980**

(72)Inventor : **OSUMI YASUAKI**
SUZUKI HIROSHI
KATO AKIHIKO
OGURO KEISUKE
NAKANE MASANORI

(54) MISCHMETAL-CALCIUM BASE ALLOY FOR HYDROGEN OCCLUSION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a multielement alloy having high hydrogen occlusion performance and being able to emit easily hydrogen, by preparing an alloy containing each specific ratio of mischmetal, Ca, Ni and specific elements.

CONSTITUTION: An alloy represented by a general formula $Mm1-xCaxNi5-yAy$ is prepared. Mm is mischmetal, which comprises about 25W35wt% La, about 40W 50wt% Ce, about 4W15wt% Pr, about 4W15wt% Na, about 1W7wt% Sm+Cd, about 0.1W5wt% Fe, about 0.1W1wt% Si, about 0.1W2wt% Mg, about 0.1W 1wt% Al, and so on. A is Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Si or Zn. x is 0.01W0.99 and y is 0.01W3. A mixture of these substances is molded, heated to be fused in an arc fusion furnace under an inert atmosphere and then allowed to be cooled. Thus, the desired alloy is obtained at a low cost and also it is easy to activate.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭56-169746

⑫ Int. Cl. ³	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開 昭和56年(1981)12月26日
C 22 C 28/00	CCC	6411-4K	発明の数 1
19/03	CCC	7217-4K	審査請求 有
22/00	CCC	6411-4K	
24/00	CCC	6411-4K	
27/06	CCC	6411-4K	

(全 5 頁)

⑭ 水素吸蔵用ミツシユメタル-カルシウム系合金

⑮ 発明者 加藤明彦
松原市北新町4丁目2番36号

⑯ 特 願 昭55-75314

⑯ 発明者 小黒啓介
池田市五月丘3丁目4番13号

⑰ 出 願 昭55(1980)6月3日

⑰ 発明者 中根正典
茨木市山手台5丁目6番13号⑱ 発明者 大角泰章
箕面市桜ヶ丘1丁目17番25号⑲ 出 願 人 工業技術院長
⑳ 指定代理人 工業技術院大阪工業技術試験所
長㉑ 発明者 鈴木博
池田市五月丘1丁目10番16号

明 細 書

1. 発明の名称

水素吸蔵用ミツシユメタル-カルシウム系合金

2. 特許請求の範囲

① 一般式



(式中、Mmはミツシユメタル、AはAl、Co、Cr、Cu、Fe、Mn、NiまたはZn、xは0.01~0.99の範囲の数、yは0.01~3の範囲の数をそれぞれ代わす)で示される水素吸蔵用ミツシユメタル-カルシウム系多元合金。

② 一般式(I)中AがAl、Co、CrまたはMnから選ばれた1種である特許請求の範囲第1項記載の合金。

③ 一般式(I)中xが0.25~0.75の範囲の数である特許請求の範囲第1項又は第2項記載の合金。

④ 一般式(I)中yが0.1~3の範囲の数である特許請求の範囲第1項、第2項又は第3項記載

の合金。

3. 発明の明確な説明

本発明は水素吸蔵用合金更に詳しくは水素化物の形態で多量の水素を吸蔵し得、しかも若干の加熱で容易に且つ速かに水素を放出し得る新規にして且つ有用な水素吸蔵用ミツシユメタル-カルシウム系多元合金に關する。

ミツシユメタル(Mmと表示する)とはランタン25~35% (質量、以下同じ) セリウム40~50%、プラセオジウム4~15%、ネオジウム4~15%、サマリウム+カドニウム1~7%、鉄0.1~5%、炭素0.1~1%、マグネシウム0.1~2%、アルミニウム0.1~1%等からなる水素吸蔵用合金である。

或は、水素は吸蔵的な制約がないこと、クリーンであること、輸送、貯蔵が可能であること、自然の過程を及ぼさないことなど化石燃料に代る新しいエネルギーとして注目されてきている。従来より該水素は、気体水素もしくは液体水素としてまたは金属水素化物として貯蔵され、こ

れらの中で最近金属水素化物として貯蔵する方法が特に関心を惹かれている。これはある種の合金が液体水素と同等あるいはそれ以上の密度で水素を貯蔵でき、貯蔵効率が向上してきたされている。一方では金属水素化物は水素という化学エネルギーを熱、機械あるいは電気エネルギーに変換するためのエネルギー変換材料として注目されている。

金属水素化物の形態で水素を吸蔵する物質として要求される性質には、(1)該物質が安定であり、しかも経済的に豊富であること、(2)活性化が容易で水素の吸蔵能力が大きいこと、(3)用途に応じた最適な解離平衡圧および生成熱をもつこと、(4)水素の吸蔵、放出反応が可逆的であり、その速度が早いことなどがあげられる。しかるに従来から水素化物を生ずることの知られているTi, Zr, La, Mg等の遷移金属は、水素化物の形態で熱的に非常に安定で、例えば300℃以上の温度ではじめて水素を放出するため、水素吸蔵用物質としての実用性は乏しい。また近年Ti-

N0349-169746(2)

-Ni, Ti-Co, Ti-Fe, La-Ni, Mg-Ni, Mn(ミツシュメタル)-Ni等の合金が開発されたが、之等はいずれも水素吸蔵用物質としては不利を免がれ得ないものである。即ち上記合金のうちTi, La及びMg系合金はいずれも上記Ti, La, Mgの金属と同様に熱的に安定であるか又は水素の吸蔵、放出に長時間を要し、また活性化が容易とは言えず、しかも使用する金属原料として極めて高純度のものが要求され経済面で問題があると同時に、水素の純度も水素吸蔵能力に影響を及ぼすために吸蔵すべき水素もまた高純度のものに制限される。またMn-Ni系合金は活性化に要し80~90 wt%という高い水素圧を必要とするか長時間を要するか或いは活性化に多くの副産物を必要とするものであると共に水素の吸蔵、放出に長時間を要する。以上の如く従来提案された水素吸蔵用物質にはモヤ欠点があり、水素吸蔵用物質として要求される前記諸性質を具備する金属、合金等は未だ開発されていない現状にある。

本発明者は、上記現状に鑑み、水素吸蔵用物質として要求される諸性質を具備する合金を得るべく種々研究を重ねてきた。その結果MnNi₃合金のミツシュメタルの所定量をCaで、Niの所定量を所定の金属で置き換えてなるミツシュメタル・カルシウム系多元合金は、上記諸性質をすべて具備し、水素吸蔵用合金として従来例を見ない極めて有用なものであることを見出し、ここに本発明を完成するに至った。

即ち本発明は一般式



(式中、Mnはミツシュメタル、AはAl, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, BiまたはZn、xは0.01~0.99の範囲の数、yは0.01~3の範囲の数をそれぞれ示す。)で表わされるミツシュメタル・カルシウム系多元合金であり、水素吸蔵能力を有する水素吸蔵用合金に係る。

本発明の上記ミツシュメタル・カルシウム系多元合金は、本発明者が初めて開発した新規な合金であり、上述した水素吸蔵用物質として要

求される諸性質をすべて具備する。殊に安価でありしかも容易に活性化でき且つ多量の水素を密に吸蔵し得ると共に、望みどくはこれを若干上回る温度の溫和な加熱によつて、吸蔵した水素を容易に且つ速やかに放出できる特長を有する。更に本発明合金の水素吸蔵能力は、吸蔵すべき水素の純度には何ら影響されず、従つて若干量の酸素、窒素、アルゴン、炭酸ガス等を含有する水素をも効果よく吸蔵可能である。即ち本発明合金は、水素の吸蔵・放出操作の繰返しによつても合金の性能は劣化せず、長期に亘り初期の水素吸蔵能力を保持する利点を有する。

上記各層の選れた特長は、特に一般式(1)中AがAl, Co, CrまたはMnである合金について顕著であり、xが0.25~0.75、yが0.1~2.5の範囲のものが最もよい。斯かる合金の300℃における水素化物の解離圧は1気圧から明らかな過り幅りて強く水素吸蔵用合金として特に優れている。

本発明で用いられるミツシュメタルは一般に

マンガン 25~35% (重量、以下同じ)、セリウム 40~50%、プラセオジウム 4~15%、ネオジウム 4~15%、サマリウム+カドミウム 1~7%、鉄 0.1~5%、炭素 0.1~1%、マグネシウム 0.1~2%、アルミニウム 0.1~1%等からなるものであり、これはミツシユメタルとして三徳金属工業株式会社、新日本金属工業株式会社、信越化学工業株式会社から市販されている。

本発明の上記一般式(1)で表わされるミツシユメタル-カルシウム系多元合金を製造するにあつては、公知の各種方法を採用できるが好ましくは真空熔接法を採用できる。即ち一般式(1)で表わされる合金の組成となるようにミツシユメタル、カルシウム、ニッケル及びA成分を夫々粉末状もしくは適当な成形体状(塊状)で混合または混合の形態にプレス成形し次いで該成形物を公知の真空熔接炉に装入し、不活性雰囲気下に加熱密着し冷却することにより容易に収得できる。かくして得られる本発明のミツシユメタル-カルシウム系多元合金は、その表面積を

特開第56-160746(3)

増大できるため通常 米の形態で用いるのが有利である。

また上記合金は、極めて容易に活性化でき、活性化後は、多量の水素を容易に且つ速きに吸蔵及び放出できる。活性化は、上記合金に水素を吸蔵及び放出する操作を一回又は合金の循環によつては二回行なうことにより実施される。この水素の吸蔵操作即ち水素化物の形成操作は、上記合金粉末を適当な容器に充填後、真空で系内に水素を封入し約 50 kg/cm² の水素圧を印加することにより行なわれる。共に本発明合金は、この吸蔵操作を室温で数分以内の極めて短時間に行ない得る利点がある。これに対し公知の Ti-Fe 合金は、室温、50 kg/cm² の水素圧の印加では、水素の吸蔵は実質的に起らず、従つてそれによる活性化も不可能である。また吸蔵操作には約 400~500℃ の高温を要し且つ活性化には、この吸蔵操作を数回繰返す必要がある。Ti-Ni, Ti-Co, La-Ni 及び Mg-Ni 合金についても、上記 Ti-Fe 合金の場合と同様である。また MnNi 合

金にあつても室温、50 kg/cm² の水素圧の条件下で活性化させるためには、やはり上記吸蔵操作を数回繰返さねばならない。

上記吸蔵操作の完了後は系内を排気するのみで容易に吸蔵された水素の放出が起り、これにより合金の活性化が完了する。

かくして活性化された合金への水素の吸蔵は、上記合金を密封し得る容器内(例えば通常のポンプ等に充填し、之を-30℃から室温までの温度で所定の水素圧、使用する合金の水素化物の解離圧より僅かに高い水素圧)を印加することにより実施され、これにより合金は水素化物の形態で多量の水素を短時間に合金内に吸蔵する。またこの水素化物からの水素の放出は、室温で上記容器を開放するだけで行ない得るが、より短時間且つ効率よく水素を放出するには、通常室温以上の温度に加熱するか、減圧にするか又は兩者を組み合わせるのが望ましい。この活性化された本発明合金への水素の吸蔵及び放出操作は、従来公知の Ti-Fe, Ti-Ni, La-Ni, Mn-Ni

系合金等の合金と対比して非常に容易に実施でき、しかもこれらの合金に比し3倍以上も高温条件下に効率よく実施できる利点がある。更に本発明の合金は、上記水素の吸蔵及び放出が完全に可逆的に行なわれ、水素化物の形成及びその分解反応を何回繰返し行なつても合金自体の劣化は実質的に認められず、従つて長期に亘る使用が可能である。また酸素、窒素、アルゴン、炭酸ガス等吸蔵ガス中の不純物による影響はほとんど認められない。以上の通り本発明合金は、様々な操作により多量の水素を吸蔵し得るものであり、またその放出も容易に且つ速やかに実施でき水素吸蔵合金として極めて有用なものである。

次に本発明の実施例を述べる。

実施例1

式 $Mn_{1-x}Ca_xNi_{2-y}Al_y$ (式中 Mn はミツシユメタル、A は Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Si または Zn、x は 0.01~0.99 の範囲の数、y は 0.01~3 の範囲の数をそれぞれ示す)の組成となるように Mn, Ca

NI 及び A 成分を均状（径 5 mm、長さ 5 mm）もしくは粉末状態で混合し、次いで混合物をプレス成形して円筒状の錠剤とした。これを通気乾燥炉中の乾燥ろつば内に投入し、炉内を高純度アルゴン雰囲気で、約 2000℃ に加熱処理し、冷却して図 1 表に示される組成の合金を得た。得られた合金を 120 マッシュに粉砕後、その 5.0 g をステンレス製水素吸蔵、放出反応器に充填し、以下の通り合金の活性化を行った。即ち反応器を排気装置に接続して、減圧下、200℃ で加熱して脱ガス操作を行った。次いで真空中で純度 99.999% の水素を導入し、炉内の水素圧を 50 kPa に保持すると直ちに合金に対する水素の吸収が認められ、水素の吸蔵操作を完了後再び排気を行って上記水素の放出操作を完了させた。上記吸蔵・放出サイクルを 1 回又は 2 回行つて活性化された合金に、室温（30℃）の温度でそれぞれの合金の水素化合物の解離圧よりも適かに低い水素圧で純度 99.999% の水素を吸蔵せしめ水素の貯入吸蔵を行った。

特開 56-169746(4)

この時の本発明合金の水素吸蔵量、水素化合物の解離圧、活性化の回数及び水素吸蔵速度などの水素吸蔵特性を図 1 表に示す。また図 1 表に比較のため、上記と同様に製造した公知の合金、 $MmNi_5$ についての同様の水素吸蔵特性を併記する。

図 1 表

試料 No	合金の組成 $Mm_{1-x}Co_xNi_{1-y}Al_y$	水素吸蔵量 (重量%)	30℃における水素化合物の解離圧 (atm)	活性化 の回数	水素の吸蔵 速度 (wt%/分)
1	$MmNi_5$	1.5	14.0	0	4.0
2	$Mm_{0.95}Co_{0.05}Ni_{0.9}Al_{0.05}$	1.6	2.5	1	16.5
3	$Mm_{0.95}Co_{0.05}Ni_{0.9}Al_{0.05}$	1.3	2.0	1	16.0
4	$Mm_{0.95}Co_{0.05}Ni_{0.9}Al_{0.05}$	1.4	1.5	2	15.5
5	$Mm_{0.95}Co_{0.05}Ni_{0.9}Al_{0.05}$	1.3	7.7	2	15.5
6	$Mm_{0.95}Co_{0.05}Ni_{0.9}Al_{0.05}$	1.3	2.0	1	16.0
7	$Mm_{0.95}Co_{0.05}Ni_{0.9}Co_{0.05}$	1.2	2.0	1	16.0
8	$Mm_{0.95}Co_{0.05}Ni_{0.9}Co_{0.05}$	1.1	2.8	1	15.5
9	$Mm_{0.95}Co_{0.05}Ni_{0.9}Co_{0.05}$	1.1	1.5	2	15.0

(第 1 表つづき)

試料 No	合金の組成 $Mm_{1-x}Co_xNi_{1-y}Al_y$	水素吸蔵量 (重量%)	30℃における水素化合物の解離圧 (atm)	活性化 の回数	水素の吸蔵 速度 (wt%/分)
10	$Mm_{0.95}Co_{0.05}Ni_{0.9}Co_{0.05}$	1.3	8.0	2	15.0
11	$Mm_{0.95}Co_{0.05}Ni_{0.9}Co_{0.05}$	1.1	1.5	1	15.0
12	$Mm_{0.95}Co_{0.05}Ni_{0.9}Cr_{0.05}$	1.6	5.0	1	16.5
13	$Mm_{0.95}Co_{0.05}Ni_{0.9}Cr_{0.05}$	1.1	4.8	1	16.0
14	$Mm_{0.95}Co_{0.05}Ni_{0.9}Cr_{0.05}$	1.7	4.5	2	15.5
15	$Mm_{0.95}Co_{0.05}Ni_{0.9}Cr_{0.05}$	1.4	7.8	2	15.5
16	$Mm_{0.95}Co_{0.05}Ni_{0.9}Cr_{0.05}$	1.3	4.0	1	16.0
17	$Mm_{0.95}Co_{0.05}Ni_{0.9}Cu_{0.05}$	1.5	10.0	1	16.0
18	$Mm_{0.95}Co_{0.05}Ni_{0.9}Cu_{0.05}$	1.3	7.5	1	15.5
19	$Mm_{0.95}Co_{0.05}Ni_{0.9}Cu_{0.05}$	1.3	4.0	2	15.0
20	$Mm_{0.95}Co_{0.05}Ni_{0.9}Cu_{0.05}$	1.4	7.8	2	15.0
21	$Mm_{0.95}Co_{0.05}Ni_{0.9}Cu_{0.05}$	1.2	6.0	2	14.0
22	$Mm_{0.95}Co_{0.05}Ni_{0.9}Fe_{0.05}$	1.5	8.0	1	16.5
23	$Mm_{0.95}Co_{0.05}Ni_{0.9}Fe_{0.05}$	1.3	5.0	1	16.0
24	$Mm_{0.95}Co_{0.05}Ni_{0.9}Fe_{0.05}$	1.3	4.2	2	15.5
25	$Mm_{0.95}Co_{0.05}Ni_{0.9}Fe_{0.05}$	1.4	7.5	2	15.5

特開昭56-169746(5)

(表1 続つぎ)

試料 No.	合金の組成 $Mm_{1-x}Co_xNi_{1-y}Ay$	水素吸 収量 (cc/g)	30℃に於 ける水素化 物の解離圧 (atm)	活性化 の回数	水素の放出 速度 ($\text{cc/g} \cdot \text{分}$)
26	$Mm_{0.9}Co_{0.1}Ni_{0.9}Fe_{0.1}$	1.2	1.5	2	150
27	$Mm_{0.9}Co_{0.1}Ni_{0.8}Mn_{0.1}$	1.5	3.2	1	165
28	$Mm_{0.9}Co_{0.1}Ni_{0.8}Pb_{0.1}$	1.3	2.0	1	160
29	$Mm_{0.9}Co_{0.1}Ni_{0.8}Mo_{0.1}$	1.7	1.9	2	155
30	$Mm_{0.9}Co_{0.1}Ni_{0.8}Mg_{0.1}$	1.2	7.5	2	155
31	$Mm_{0.9}Co_{0.1}Ni_{0.8}P_{0.1}$	1.1	1.5	1	160
32	$Mm_{0.9}Co_{0.1}Ni_{0.8}Si_{0.1}$	1.5	7.0	1	165
33	$Mm_{0.9}Co_{0.1}Ni_{0.8}Zn_{0.1}$	1.4	4.5	1	160
34	$Mm_{0.9}Co_{0.1}Ni_{0.8}Sn_{0.1}$	1.3	4.0	2	155
35	$Mm_{0.9}Co_{0.1}Ni_{0.8}Sb_{0.1}$	1.4	7.0	2	165
36	$Mm_{0.9}Co_{0.1}Ni_{0.8}Bi_{0.1}$	1.3	1.5	1	160
37	$Mm_{0.9}Co_{0.1}Ni_{0.8}Zn_{0.1}$	1.5	4.6	1	165
38	$Mm_{0.9}Co_{0.1}Ni_{0.8}Zn_{0.1}$	1.4	5.0	1	160
39	$Mm_{0.9}Co_{0.1}Ni_{0.8}Zn_{0.1}$	1.3	2.5	2	150
40	$Mm_{0.9}Co_{0.1}Ni_{0.8}Zn_{0.1}$	1.4	7.5	2	150
41	$Mm_{0.9}Co_{0.1}Ni_{0.8}Zn_{0.1}$	1.3	7.0	1	160

上記第1表より本発明のミツシユメタル-カルシウム系合金は $MmNi_0$ (試料No.1) に比し、室温においてほぼ同等もしくはそれ以上の水素を吸蔵し得、しかもその活性化回数も $1/3 \sim 1/6$ に減少し、水素吸蔵速度は更に4倍も早いことがわかる。また本発明合金の水素化物からの水素の放出は、反応温を室温もしくはそれ以上の温度に加熱するか、減圧にするか又は之等兩者を組合せることにより容易に行い得、その放出速度もまた上記吸蔵速度と同様に極めて早いものであった。

また、30℃における水素化物の解離圧は第1表から明らかなように、適切な値を示し、本発明の合金が水素吸蔵用合金として特にすぐれていることがわかる。

実施例2

実施例1の操作にならつて、 $Mm_{1-x}Co_xNi_{1-y}Ay$ (Mm はミツシユメタル、 A は $Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Si$ または Zn 、 x は0.01~0.99の範囲の数、 y は0.01~3の範囲の数をそれぞれ示す) で換わ

れる合金を重量比99.5%の水素を用いて活性化を行つた。即ち水素の吸蔵、放出サイクルを1回又は2回繰り返し、合金の活性化を完了した。次いで活性化された合金は室温(30℃)でそれぞれの合金の水素化物の解離圧よりも僅かに高い水素圧で純度99.5%の水素を封入し、吸蔵した。この時の本発明合金(試料No.2~41)の水素吸蔵量、水素化物の解離圧、活性化の回数及び水素吸蔵速度などの水素吸蔵特性は、第1表とほぼ同様であり、またかくして得られた水素化物からの水素の放出操作及び放出速度も実施例1と同様に容易であり且速やかであつた。

発明者 石 塚 誠 一

指定代理人 三菱技術大阪工業技術試験所長

内 藤 一 男